

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. September 2002 (12.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/070633 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷:

C10L 1/22

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP02/02197

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:

28. Februar 2002 (28.02.2002)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

101 09 845.6 1. März 2001 (01.03.2001) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: EMULSIFIERS, ESPECIALLY BASED ON POLYISOBUTYLENAMINES

(54) Bezeichnung: EMULGATOREN, INSBESONDERE AUF BASIS VON POLYISOBUTYLENAMINEN

(57) Abstract: The invention relates to compounds, especially compounds based on polyisobutylenamines, which are suitable for emulsifiers for water-in-oil emulsions. The invention also relates to a method for the production of said compounds and to the use thereof, mainly as additives for fuels and lubricants. The compounds according to the invention are compounds of general formula (I), wherein R¹ represents a C₁-C₈-alkylene or a C₂-C₈-alkenylene optionally substituted with C₁-C₁₂-alkyl; R² represents a linear or branched C₈-C₃₅₀-alkyl or a C₈-C₃₅₀-alkenyl; R³ and R⁴ independently represent H, methyl or ethyl and together do not have more than 2 C atoms; R⁵ represents H, M⁺, SO₃H, SO₃⁻ M⁺, PO₃H, PO₃⁻ M⁺ and C(O)R⁷_y, wherein M⁺ represents NH₄⁺, an alkaline metal ion or 0.5 earth alkaline metal ions; R⁷ represents one linear C₂- to C₁₀- hydrocarbon radical substituted with at least one hydrophilic group, and y and z independently represent whole numbers from 0 to 50, wherein R⁵ = H if y = 0 and R⁶ = H if z = 0.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen, insbesondere auf Basis von Polyisobutylenaminen, welche als Emulgatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen geeignet sind, Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen sowie deren Verwendung, vor allem als Additive für Kraft- und Schmierstoffe. Erfindungsgemäße Verbindungen sind solche der allgemeinen Formel I worin R¹ für ein gegebenenfalls mit C₁-C₈-Alkyl substituiertes C₁-C₈-Alkylen oder C₂-C₈-Alkenylen steht, R² ein lineares oder verzweigtes C₈-C₃₅₀-Alkyl oder C₈-C₃₅₀-Alkenyl bedeutet, R³ und R⁴ unabhängig voneinander H, Methyl oder Ethyl sind und zusammen nicht mehr als 2 C-Atome aufweisen, R⁵ für H, M⁺, SO₃H, SO₃⁻ M⁺, PO₃H, PO₃⁻ M⁺, sowie C(O)R⁷ steht, wobei M⁺ für NH₄⁺, ein Alkalimetallion oder 0,5 Erdalkalimetallionen steht, R⁷ ein mit mindestens einer hydrophilen Gruppe substituierter linearer C₂- bis C₁₀ Kohlenwasserstoffrest ist, und y und z unabhängig voneinander ganze Zahlen von 0 bis 50 sind, wobei R⁵ = H ist, falls y = 0 ist, und R⁶ = H ist, falls z = 0 ist.

WO 02/070633 A2

Emulgatoren, insbesondere auf Basis von Polyisobutylenaminen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen, insbesondere auf Basis von Polyisobutylenaminen, welche als Emulgatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen geeignet sind, Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen sowie die Emulsionen selbst.

10

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung solcher Verbindungen als Additive für Kraftstoffe und Schmierstoffe, sowie als korrosionsinhibierender Zusatz in wässrigen Flüssigkeiten, sowie Kraftstoffe, Schmierstoffe, Kraftstoff- und Schmierstoff-additiv-Konzentrate und wässrige Flüssigkeiten enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen.

15

Aus dem Stand der Technik sind Verbindungen verschiedenen Typs mit Emulgierreigenschaften bekannt. Unter anderem werden Derivate des mit einer Polyisobutenylgruppe substituierten Bernsteinsäureanhydrids in verschiedenen Anwendungen eingesetzt.

20

So beschreibt beispielsweise die US-A 4,225,447 Wasser-in-Öl-Emulsionen, welche als Schmiermittel eingesetzt werden und ein mit einer Polyisobutenylgruppe substituiertes Bernsteinsäureanhydrid, ein (Erd)Alkalimetallsalz einer mit einer Polyisobutenylgruppe substituierten Bernsteinsäure oder ein mit einer Polyisobutenylgruppe substituiertes Bernsteinsäureamid als Emulgator enthalten.

25

Aus der GB-A 2,157,744 sind Bohrflüssigkeiten bekannt, die sowohl einen Emulgator, nämlich Ppropf- oder Blockcopolymere von Polycarbonsäuren und Polyethylenglykol, als auch Tenside enthalten. Als Tenside werden Verbindungen eingesetzt, die aus einem mit einer Polyisobutenylgruppe substituierten Bernsteinsäureanhydrid und Polyolen, Polyaminen, Hydroxycarbonsäuren oder Aminoalkoholen hergestellt werden.

- 2 -

Die EP-A 0 156 572 beschreibt die Verwendung von anionischen oberflächenaktiven Substanzen auf der Basis von mit Polyisobutensylgruppen substituierten Bernsteinsäurederivaten zur Herstellung von Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsionen.

5 Die am 25.1.2000 eingereichte Deutsche Anmeldung der BASF AG mit dem Aktenzeichen 100 03 105.6 beschreibt den Einsatz von alkoxylierten Polyisobutylenen (Polyisobutenen) als Emulgatoren in Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen. Diese alkoxylierten Polyisobutylenen können durch die allgemeine Formel $R-(CH_2)_{n-(O-A)_m-OH}$ beschrieben werden. R ist dabei ein Polyisobutyl mit einer gewichtsmittleren Molmasse von 300 bis 2300, 10 vorzugsweise 500 bis 2000. A ist ein Alkylenrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen. Die Zahl m ist eine Zahl von 1 bis 200, die so gewählt ist, daß das alkoxylierte Polyisobutyl 0,2 bis 1,5 Alkylenoxid-Einheiten pro C₄-Einheit, vorzugsweise 0,5 Alkylenoxid-Einheiten pro C₄-Einheit, enthält; n ist entweder 0 oder 1.

15 Die am 28.7.2000 eingereichte Deutsche Anmeldung der BASF AG mit dem Aktenzeichen 100 36 956.1 beschreibt u. a. die Verwendung von Amiden der allgemeinen Formel $R^1R^2NR^3$ als Emulgatoren in Wasser-in-Öl-Emulsionen, wobei R³ für einen Acylrest einer Mono- oder Polycarbonsäure steht, und R¹ u. a. von einem Poly-1-Butylen, -2-Butylen oder iso-Butylen oder Gemischen davon abgeleitet und R² ein Polyalkylenpolyamin- oder 20 ein Polyalkyleniminrest sein kann.

Reibungsvermindernde Additive für Kraft- und Schmierstoffe sind ebenso wie Emulgatoren bereits aus dem Stand der Technik bekannt.

25 So beschreibt die US 5,858,029 reibungsvermindernde Additive für Kraft- und Schmierstoffe, wobei insbesondere Verbindungen der Formel $R^1(-O(R^2)-)_aNH(CO)-R^3-OH$ als reibungsvermindernde Additive verwendet werden, worin R¹ für einen C₁- bis C₆₀-Alkylrest, R² für einen C₁- bis C₄-Alkylenrest, a für eine ganze Zahl von 1 bis 12 und R³ für C₁- bis C₄-Alkylen oder substituiertes Alkylen oder Cycloalkylen stehen. Zusätzlich 30 können als Dispergiermittel mit Polyisobutensylgruppen substituierte Succinimide und als Tenside Polyalkylenamine wie Polyisobutylene amine enthalten sein.

Die oben genannten, aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen weisen hinsichtlich Herstellung und/oder Produkteigenschaften verschiedene Nachteile auf. Bei einigen Verbindungen fallen bei der Synthese in unterschiedlicher Ausbeute 35 Nebenprodukte an, die – wenn sie nicht entfernt werden – die Einstellung einer

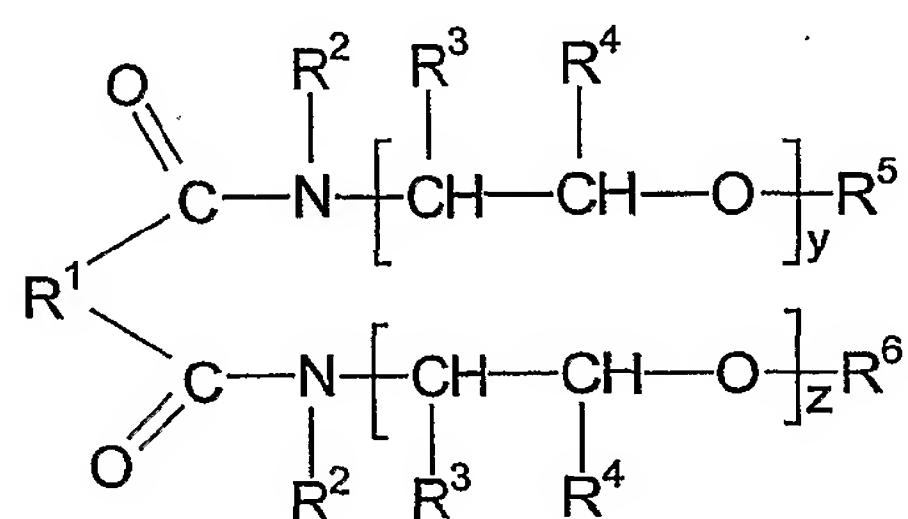
- 3 -

gleichbleibenden Viskosität des Emulgators erschweren können. Nachteile können sich auch bei der Herstellung von Emulsionen ergeben: häufig weisen die Emulsionen nur eine ungenügende Stabilität auf, so dass bei der Lagerung eine Phasentrennung auftritt. Die verwendeten Emulgatoren müssen deshalb in hohen Konzentrationen eingesetzt werden,
5 um die Ausbildung einer stabilen Emulsion zu ermöglichen.

Daher besteht ein Bedarf an Verbindungen, die als Emulgatoren eingesetzt werden können und die genannten Nachteile nicht aufweisen. Vor allem im Bereich der Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen werden Emulgatoren benötigt, die relativ stabile Emulsionen erzeugen und zudem eine möglichst vollständige und weitgehend rückstandsfreie
10 Verbrennung des Kraftstoffs ermöglichen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, weitere Verbindungen bereitzustellen, welche als Emulgatoren in Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen
15 eingesetzt werden können.

Die obige Aufgabe wird gelöst durch Verbindungen der allgemeinen Formel I,



(I)

20

worin R^1 für ein gegebenenfalls mit $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkylen oder $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkenylen steht,

25 R^2 ein lineares oder verzweigtes $\text{C}_8\text{-C}_{350}$ -Alkyl oder $\text{C}_8\text{-C}_{350}$ -Alkenyl bedeutet,

R^3 und R^4 unabhängig voneinander H, Methyl oder Ethyl sind, und R^3 und R^4 zusammen nicht mehr als 2 C-Atome aufweisen,

- 4 -

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für H, M^+ , SO_3H , $SO_3^-M^+$, PO_3H , $PO_3^-M^+$, sowie $C(O)R^7$ stehen,

wobei M^+ für NH_4^+ , ein Alkalimetallion oder 0,5 Erdalkalimetallionen steht,

5

R^7 ein mit mindestens einer hydrophilen Gruppe substituierter linearer C_2-C_{10} -Kohlenwasserstoffrest ist, und

y und z unabhängig voneinander ganze Zahlen von 0 bis 50 sind,

10

wobei $R^5 = H$ ist, falls $y = 0$ ist, und $R^6 = H$ ist, falls $z = 0$ ist.

15

Die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) können als Emulgatoren in Wasser-in-Öl-Emulsionen verwendet werden. Dabei ist von Vorteil, daß häufig geringere Konzentrationen zur Erzeugung von stabilen Emulsionen nötig sind als bei Verwendung herkömmlicher Emulgatoren. Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen in Öl-in-Wasser-Emulsionen eingesetzt, so lassen sich bei Einwirkung von Ultraschall stabile Vesikel erzeugen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind zudem in vielfältiger Weise anwendbar, z. B. als Additive in Kraftstoffen und Schmierstoffen, als korrosions-inhibierender Zusatz in wässrigen Flüssigkeiten sowie als Dispergatoren für Pigmente wie TiO_2 .

20

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (I). Diese Verfahren sind in Figur 1 schematisch dargestellt.

25

Fig. 1: Verfahren zur Herstellung von Verbindungen (I) mit $R^5 = R^6 = H$.

30

Geeignete Reaktionsbedingungen für die Amidierung der Dicarbonsäuren $HO_2C-R^1-CO_2H$ mit den Aminen R^2-NH_2 (Fig. 1, Reaktionsschritt a1) zu Bisamiden (II) sind dem Fachmann bekannt oder im Rahmen weniger Vorversuche ermittelbar.

Die Dicarbonsäuren und Amine können sowohl in einem organischen Lösungsmittel als auch in Substanz miteinander umgesetzt werden. Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Solvesso® 150 der Firma Shell und Isododecan.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird die Reaktion unter verminderter Druck, zum Beispiel bei 5 bis 50 mbar, durchgeführt und das entstehende Wasser kontinuierlich während der Reaktion abdestilliert. Eine Reinigung der entstandenen Bisamide (II) – vor weiterer Umsetzung – ist im allgemeinen nicht nötig.

5

Anschließend wird das so erhältliche Bisamid (II) mit Alkylenoxiden (III) mit dem Fachmann bekannten Verfahren zu Alkoholen der allgemeinen Formel I, in denen $R^5 = R^6 = H$ ist, umgesetzt (Fig. 1, Reaktionsschritt a2). Diese Umsetzung erfolgt im allgemeinen in Gegenwart eines üblichen basischen Katalysators wie KOH, NaOH, NaOMe, KtBuO, 10 Ca(OH)₂, CaO oder Trägerkatalysatoren wie Zeolithen.

In die so erhältlichen erfindungsgemäßen Verbindungen (I), in denen $R^5 = R^6 = H$ ist, lassen sich hydrophile Gruppen einführen. Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Verbindungen (I), in denen $R^5 = R^6 = H$ ist, nach Standardverfahren – wie beispielsweise 15 beschrieben in Falbe (Herausgeber), Surfactants in consumer products 1986, Springer Verlag Berlin, S. 54 ff., in der US-Anmeldung mit dem Aktenzeichen 60 160 212 vom 19.10.1999 und der PCT-Anmeldung mit dem Aktenzeichen PCT/EP/00/09923 – mit SO₃ zu Schwefelsäureestern ((I) mit $R^5 = R^6 = SO_3H$) sulfatiert, mit P₄O₁₀ zu Phosphorsäureestern ((I) mit $R^5 = R^6 = PO_3H$) oder mit Verbindungen HO₂C–R⁷ zu Estern (I) mit 20 $R^5 = R^6 = C(O)R^7$) umgesetzt werden.

Durch Zugabe von NH₃ oder geeigneten (Erd)Alkalimetallsalzen wie (Erd)Alkalimetallhydroxiden lassen sich aus den Schwefelsäureestern bzw. Phosphorsäureestern die entsprechenden Sulfate, (I) mit $R^5 = R^6 = SO_3^-M^+$, bzw. Phosphate, (I) mit 25 $R^5 = R^6 = PO_3^-M^+$, herstellen, wobei M⁺ für NH₄⁺, ein Alkalimetallion oder 0,5 Erdalkalimetallionen steht.

Alternativ (Fig. 1, Reaktionsschritte b1, b2 und b3) lassen sich Verbindungen (I), in denen $R^5 = R^6 = H$ ist, herstellen, indem man zuerst Amine R²–NH₂ mit Alkylenoxiden (III) zu 30 Alkoholen der allgemeinen Formel IV umsetzt. Anschließend werden Dicarbonsäuren HO₂C–R¹–CO₂H mit den Alkoholen (IV) umgesetzt, im allgemeinen unter denselben Reaktionsbedingungen, die bei der Reaktion der Dicarbonsäuren HO₂C–R¹–CO₂H mit den Aminen R²–NH₂ angelegt werden. Die so erhaltenen Bisamide der allgemeinen Formel V mit $R^5 = R^6 = H$ können mit Alkylenoxiden III zu Verbindungen (I), in denen $R^5 = R^6 = H$ ist, 35 umgesetzt werden. In die Bisamide der allgemeinen Formel V mit $R^5 = R^6 = H$ können

auch direkt, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, hydrophile Gruppen eingeführt werden.

Es werden Dicarbonsäuren $\text{HO}_2\text{C}-\text{R}^1-\text{CO}_2\text{H}$ eingesetzt, in denen R^1 für ein $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkylen 5 oder $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkenylen steht und gegebenenfalls mit $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylgruppen substituiert ist. Der Begriff "Alkenylen" umfaßt in der vorliegenden Erfindung auch mehrfach ungesättigte bivalente Kohlenwasserstoffreste R^1 .

Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, 10 Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure oder Sebacinsäure, die gegebenenfalls in beliebiger Position $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylgruppen tragen können. Der Einsatz unsubstituierter Dicarbonsäuren ist bevorzugt. Von diesen werden vorzugsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure oder Suberinsäure, besonders bevorzugt Bernsteinsäure, Glutarsäure oder Adipinsäure eingesetzt.

15 Im allgemeinen sind Amine R^2-NH_2 , in denen R^2 für ein lineares oder verzweigtes $\text{C}_8\text{-C}_{350}$ -Alkyl oder $\text{C}_8\text{-C}_{350}$ -Alkenyl steht, zur Herstellung von Verbindungen (I), in denen $\text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}$ ist, geeignet. "Alkenyl" umfaßt dabei auch mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffreste R^2 .

20 Bevorzugt werden Amine R^2-NH_2 eingesetzt, in denen R^2 für ein $\text{C}_{22}\text{-C}_{350}$ -Polyisobutetyl steht.

Polyisobutylenamine R^2-NH_2 mit $\text{R}^2 = \text{C}_{22}\text{-C}_{350}$ -Polyisobutetyl werden aus den entsprechenden Polyisobutylenen nach Standardverfahren, wie sie beispielsweise in DE-A 25 196 20 262, EP-A 0 244 616 und WO-A 97/03946 beschrieben sind, hergestellt. Der Aminogruppen-Anteil läßt sich durch Titration mit HCl bestimmen und anschließend in mg KOH pro g Substanz umrechnen. Der Anteil an Aminogruppen pro Gewichtseinheit Substanz ist dann die Aminzahl. Im allgemeinen werden zur Herstellung der 30 Polyisobutylenamine Polyisobutylene eingesetzt, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 300 bis 5000, bevorzugt von 500 bis 2300, besonders bevorzugt von 500 bis 1000, haben.

Von den Polyisobutylenen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht in den genannten 35 Bereichen werden bevorzugt diejenigen eingesetzt, die einen hohen Gehalt an Vinylidengruppen haben. Darunter versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung einen

Anteil an Vinylidengruppen von ≥ 70 Mol-%, bevorzugt einen Anteil an Vinylidengruppen von ≥ 80 Mol-%, besonders bevorzugt einen Anteil an Vinylidengruppen von ≥ 85 Mol-%.

Besonders bevorzugt werden solche Polyisobutylen eingesetzt, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht in den oben genannten Bereichen, einen hohen Gehalt an Vinylidengruppen und eine einheitliche Polymergerüststruktur haben. Beispiele für Polyisobutylen mit einer einheitlichen Polymergerüststruktur sind solche Polyisobutylen, die zu mindestens 85 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-% aus Isobutyleneinheiten aufgebaut sind.

10

Polyisobutylen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht in den genannten Bereichen, einem hohen Gehalt an Vinylidengruppen und einheitlicher Gerüststruktur können weiterhin eine Polydispersität von $\leq 2,5$, bevorzugt von $\leq 2,0$, aufweisen. Unter Polydispersität versteht man den Quotienten M_w/M_n aus gewichtsmittlerem Molekulargewicht M_w und zahlenmittlerem Molekulargewicht M_n . Die Polydispersität ist ein Maß für die Molekulargewichtsverteilung eines Polymers.

20

Polyisobutylen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht in den genannten Bereichen, die im wesentlichen aus Isobutyleneinheiten aufgebaut sind und einen hohen Gehalt an Vinylidengruppen aufweisen, sind beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Glissopal® von der BASF AG erhältlich, wie Glissopal® 1000 mit einem M_n von 1000, Glissopal® V 33 mit einem M_n von 550 und Glissopal® 2300 mit einem M_n von 2300.

25

Beispiele für kommerziell erhältliche Polyisobutylenamine sind die unter der Handelsbezeichnung Kerocom® PIBA von der BASF AG erhältlichen Verbindungen.

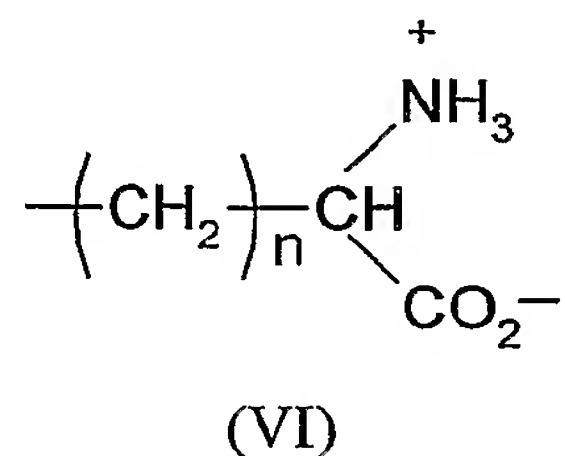
Beispiele für geeignete Alkylenoxide (III) sind Ethylenoxid, Propylenoxid, 1-Butylenoxid und 2-Butylenoxid. Bevorzugt werden Ethylenoxid und Propylenoxid verwendet.

30

Für R^7-CO_2H werden Verbindungen eingesetzt, in denen R^7 ein mit mindestens einer hydrophilen Gruppe substituierter linearer C_2-C_{10} -Kohlenwasserstoffrest ist. Von dem Begriff " C_2-C_{10} -Kohlenwasserstoffrest" sind C_2-C_{10} -Alkyl, C_2-C_{10} -Alkenyl und C_7-C_{10} -Alkylaryl umfaßt. Der Begriff "hydrophile Gruppen" umfaßt auch positiv oder negativ geladene Gruppen, der Begriff "Alkenyl" sowohl einfach als auch mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffreste. Beispiele für hydrophile Gruppen sind $-NH_2$, $-NH_3^+$, $-NR_3^+$ mit $R = C_1-C_6$ -Alkyl, $-CO_2H$, $-CO_2^-$, $-OPO_3H$, und $-OPO_3^-$. Bevorzugt werden für R^7-CO_2H

Verbindungen eingesetzt, wobei R^7 der allgemeinen Formel VI mit $n = 1$ bis 4 entspricht. R^7-CO_2H entspricht beispielsweise Aminosäuren mit mindestens einer zusätzlichen Carboxylgruppe im Molekül. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Asparaginsäure ($n = 1$) und Glutaminsäure ($n = 2$).

5



Neben L-Aminosäuren können auch die entsprechenden D-Aminosäuren oder Mischungen
10 wie die Racemate der D- und L-Aminosäuren eingesetzt werden.

Für Wasser-in-Öl-Emulsionen, bei denen die Öl-Phase von einem pflanzlichen, tierischen oder synthetischen Öl oder Fett gebildet wird, werden erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel I eingesetzt. Bevorzugt werden Verbindungen der allgemeinen Formel I eingesetzt, in denen $R^5 = R^6 = H$ ist. Derartige Wasser-in-Öl-Emulsionen werden beispielsweise im Kosmetik- oder pharmazeutischen Bereich verwendet.

Beispiele für pflanzliche, tierische oder synthetische Öle oder Fette sind Triglyceride und Glykolester (Ester der Glykolsäure) der Laurinsäure, Myristinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure.

Verbindungen der allgemeinen Formel I werden auch in Wasser-in-Öl-Emulsionen eingesetzt, bei denen die Öl-Phase von einem Kraftstoff, leichtem oder schwerem Heizöl

gebildet wird. Bevorzugt werden Verbindungen der allgemeinen Formel I eingesetzt, in denen $R^5, R^6 \neq H$ ist, besonders bevorzugt werden Verbindungen der allgemeinen Formel I eingesetzt, in denen $R^5 = R^6 = SO_3H$, $SO_3^-M^+$ oder $C(O)R^7$ ist. Es können alle gängigen Kraftstoffarten eingesetzt werden, beispielsweise Dieselkraftstoff, Ottokraftstoff und 5 Kerosin. Bevorzugt wird Dieselkraftstoff verwendet.

Erfindungsgemäße Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen können auch einen oder mehrere C_1 - C_4 -Alkohole und/oder Monoethylenglykol, insbesondere Monoethylenglykol, enthalten. Die verwendete Menge an C_1 - C_4 -Alkohol und/oder Monoethylenglykol liegt bei Werten 10 von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Wasser. Durch die Zugabe von einem oder mehreren C_1 - C_4 -Alkoholen und/oder Monoethylenglykol kann beispielsweise der Temperaturbereich, in dem die Emulsion stabil ist, verbreitert werden.

Die erfindungsgemäßen Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen weisen eine hohe Stabilität 15 sowie einen guten Wirkungsgrad bei der Verbrennung auf. Es lassen sich weiterhin gute Abgaswerte erhalten, wobei, insbesondere bei Dieselmotoren, die Emission von Ruß und NO_x signifikant vermindert wird. Es lässt sich eine weitgehend vollständige und rückstandsfreie Verbrennung ohne Ablagerungen auf den Baugruppen des Verbrennungs- 20 apparates, beispielsweise Einspritzdüsen, Kolben, Ringnuten, Ventilen und Zylinderkopf, erreichen.

Die Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen nach der vorliegenden Erfindung können neben den 25 oben erwähnten Bestandteilen noch weitere Komponenten aufweisen. Dies sind zum Beispiel weitere Emulgatoren wie Natriumlaurylsulfat, quaternäre Ammoniumsalze wie Ammoniumnitrat, Alkylglykoside, Lecithine, Polyethylenglykolether und -ester, Sorbitanoleate, -stearate und -ricinolate, C_{13} -Oxoalkoholethoxylate und Alkylphenolethoxylate, sowie die Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid wie die 30 Pluronic®-Typen der BASF AG. Bevorzugt werden als weitere Emulgatoren Sorbitanmonooleat, C_{13} -Oxoalkoholethoxylate und Alkylphenolethoxylate, beispielsweise Octyl- und Nonylphenolethoxylate, verwendet.

Bevorzugt wird für die erfindungsgemäßen Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen eine Kombination aus einem oder mehreren der oben genannten weiteren Emulgatoren zusammen mit den erfindungsgemäßen Emulgatoren verwendet.

Werden diese weiteren Emulgatoren eingesetzt, so geschieht dies in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Die Menge dieses weiteren Emulgators wird dabei so gewählt, daß die Gesamtmenge an Emulgator, also erfindungsgemäßem Emulgator plus weiterem Emulgator, die für den erfindungsgemäßen Emulgator alleine angegebene Menge von 0,2 bis 10 Gew.-% nicht überschreitet.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasser-in-Öl-Emulsionen wird der ausgewählte erfindungsgemäße Emulgator mit dem Öl, dem Wasser und den weiteren, optional verwendbaren Komponenten vermischt und in an sich bekannter Weise emulgiert. Beispielsweise kann die Emulgierung in einem Rotormischer, per Mischdüse oder per Ultraschallsonde erfolgen. Besonders gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn eine Mischdüse des Typs verwendet wurde, wie sie in der Deutschen Anmeldung, Aktenzeichen: 198 56 604 der BASF AG vom 08.12.1998 offenbart wird. Wasser-in-Öl-Emulsionen für den Kosmetikbereich lassen sich ebenso herstellen wie Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) weisen neben ihren oberflächenaktiven und emulgierenden Eigenschaften auch eine schmierfähigkeitsverbessernde und korrosionsinhibierende Wirkung auf. Zudem verbessern sie das Verschleißschutzverhalten von Flüssigkeiten. Daher werden die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) als Additive für Schmierstoffe, Kraftstoffe und wässrige Flüssigkeiten wie Kühlerflüssigkeiten oder Bohr- und Schneidflüssigkeiten verwendet. Diese Verwendung ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Den Kraftstoffen und Schmierstoffen können die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) direkt – zusammen mit anderen Komponenten – zugegeben werden. Alternativ können die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) zuerst mit anderen Komponenten zu Kraftstoff- bzw. Schmierstoffadditivkonzentraten vermischt werden. Diese erfindungsgemäßen Kraftstoff- bzw. Schmierstoffadditivkonzentrate können unverdünnt oder verdünnt mit einem oder mehreren Lösungsmitteln oder Trägerölen den Kraftstoffen oder Schmierstoffen zugegeben werden. Bevorzugt ist die Zugabe in verdünnter Form.

Die Kraftstoffe, Schmierstoffe, Kraftstoffadditiv- und Schmierstoffadditiv-Konzentrate, sowie wässrige Flüssigkeiten, die die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen

Formel I enthalten, sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung und sollen im folgenden näher erläutert werden.

Erfindungsgemäße Kraftstoffe enthalten im allgemeinen – neben üblichen Komponenten – 5 wenigstens eine erfindungsgemäße Verbindung der allgemeinen Formel I in einer Menge von 10 bis 5000 ppm, bevorzugt in einer Menge von 20 bis 2000 ppm, bezogen auf die Gesamtmenge.

Erfindungsgemäße Schmierstoffe enthalten im allgemeinen zwischen 90 und 99,9 Gew.-%, 10 bevorzugt zwischen 95 und 99,5 Gew.-%, eines flüssigen, halbfesten oder festen Schmierstoffes und zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 5 Gew.-% einer erfindungsgemäßen Verbindung (I), bezogen auf die Gesamtmenge.

Erfindungsgemäße Kraftstoffadditiv- und Schmierstoffadditiv-Konzentrate enthalten – 15 neben üblichen Komponenten – wenigstens eine erfindungsgemäße Verbindung der allgemeinen Formel I in Anteilen von 0,1 bis 80 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats.

Übliche Komponenten für Kraftstoffe bzw. Kraftstoffadditiv-Konzentrate sind 20 beispielsweise Additive mit Detergenswirkung, wie sie in der Deutschen Anmeldung der BASF AG, Aktenzeichen 100 36 956.1, vom 28.7.2000 (Seite 14 ff.), in der Deutschen Anmeldung der BASF AG, Aktenzeichen 100 03 105.6, vom 25.1.2000 und in der PCT-Anmeldung der BASF AG mit dem Aktenzeichen PCT/EP/01/00496 beschrieben sind. Die 25 dort genannten Additive und weitere dort beschriebene Kraftstoffadditive mit polaren Gruppierungen sind ebenfalls Bestandteil der vorliegenden Anmeldung und durch Bezugnahme eingeschlossen.

In den erfindungsgemäßen Kraftstoffen und Kraftstoffadditiv-Konzentraten können auch 30 Kraftstoffadditive enthalten sein, wie sie beispielsweise beschrieben sind in den europäischen Patentanmeldungen EP-A 0 277 345, 0 356 725, 0 476 485, 0 484 736, 0 539 821, 0 543 225, 0 548 617, 0 561 214, 0 567 810, 0 568 873, den deutschen Patentanmeldungen DE-A 39 42 860, 43 09 074, 43 09 271, 43 13 088, 44 12 489, 0 44 25 834, 195 25 938, 196 06 845, 196 06 846, 196 15 404, 196 06 844, 196 16 569, 196 18 270, 196 14 349, sowie der WO-A 96/03479.

Weitere übliche Komponenten sind beispielsweise weitere korrosionsinhibierende Zusätze, Antioxidantien, Stabilisatoren, Antistatikmittel, metallorganische Verbindungen, Verschleißschutz-Additive, Farbstoffe und Cetanzahl-Verbesserer, Flow-Improver, Biozide wie Glutardialdehyd oder Glyoxal. Die Biozide werden üblicherweise in einer 5 Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats, eingesetzt.

Beispiele für weitere korrosionsinhibierende Zusätze sind solche auf Basis von zur Filmbildung neigenden Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren oder von 10 heterocyclischen Aromaten bei Buntmetallkorrosionsschutz.

Beispiele für Stabilisatoren sind solche auf Basis von Aminen wie p-Phenylendiamin, Dicyclohexylamin oder Derivaten hiervon oder von Phenolen wie 2,4-Di-tert.-Butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure.

15 Beispiele für metallorganische Verbindungen sind Ferrocen oder Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl.

Beispiele für Cetanzahl-Verbesserer sind organische C₂-C₁₀-Niträte wie 2-Ethylhexylnitrat, 20 sowie anorganische Cetanzahl-Verbesserer für die wässrige Phase wie Ammoniumnitrat. Bevorzugt werden 2-Ethylhexylnitrat und Ammoniumnitrat eingesetzt. Die Cetanzahl-Verbesserer werden üblicherweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats, eingesetzt.

25 Als Lösungsmittel für die erfindungsgemäßen Kraftstoff- und Schmierstoffadditivkonzentrate kommen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Solventnaphtha, Isododecan, Mihagol, die Kraft- und Schmierstoffe selbst sowie Trägeröle in Betracht.

30 Trägeröle, die ebenfalls zur Verdünnung der Kraftstoff- und Schmierstoffadditivkonzentrate dienen, sind beispielsweise mineralische Trägeröle (Grundöle), insbesondere solche der Viskositätsklasse "Solvent Neutral (SN) 100 bis 500", sowie synthetische Trägeröle auf Basis von Polyolefinen, (Poly)estern, (Alkylphenol-gestarteten) Polyethern, (aliphatischen) (Alkylphenol-gestarteten) Polyetheraminen, und Trägeröle auf 35 Basis alkoxylierter langkettiger Alkohole oder Phenole. Beispiele für besonders geeignete synthetische Trägeröle sind solche auf Basis von Polyolefinen, bevorzugt auf Basis von

Polyisobutylen sowie von Poly- α -olefinen, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 1800. Auch Polyethylenoxide, Polypropylenoxide, Polybutenoxide und deren Mischungen sind geeignete Trägeröle. Weitere geeignete Trägeröle und Trägerölgemische sind beispielsweise beschrieben in den Druckschriften DE-A 38 38 918, DE-A 38 26 608, 5 DE-A 41 42 241, DE-A 43 09 074, US 4,877,416 und EP-A 0 452 328.

Erfindungsgemäße wässrige Flüssigkeiten enthalten die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) gegebenenfalls in Kombination mit weiteren üblichen korrosionsinhibierenden Zusätzen, im allgemeinen in einem Anteil von etwa 1 bis 10 Gew.-% – bezogen auf die 10 Gesamtmenge.

Die Erfindung wird nun in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

15 Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I

Die Zusammensetzung der hergestellten Verbindungen findet sich in Tabelle 1. Als 20 Polyisobutylenamin wurde Kerocom® PIBA der BASF AG eingesetzt.

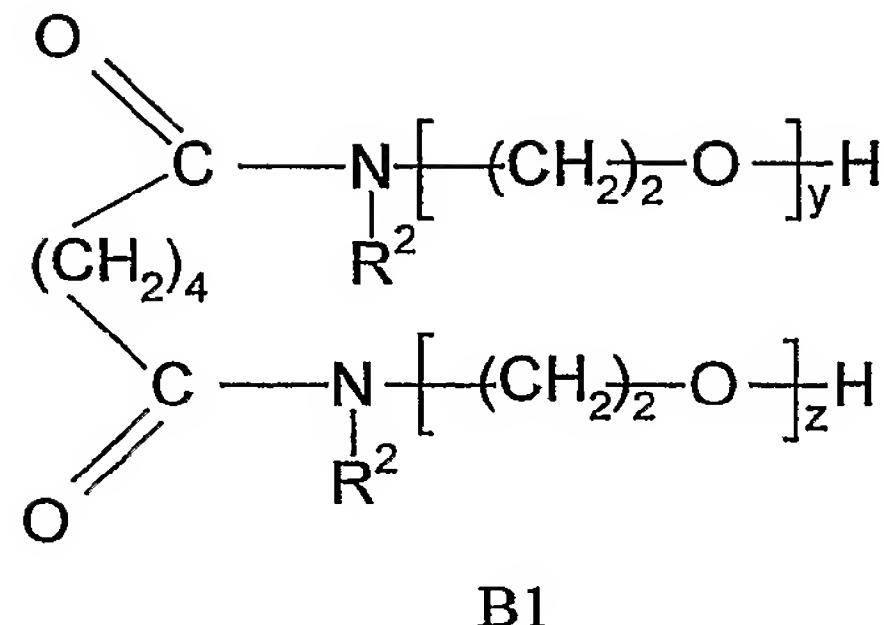
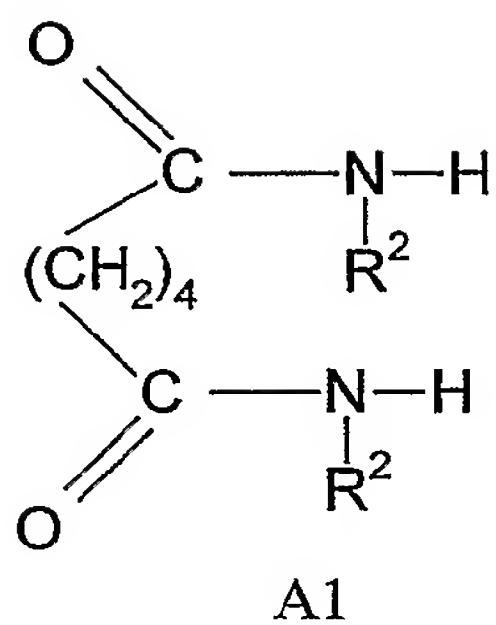
Synthese der Verbindungen A1, A2, A3, und A4

750 g Polyisobutylenamin ($M_n = 1000$, Aminzahl = 36) wurden mit 28 g Adipinsäure 25 versetzt und 3 Stunden bei 200°C unter Vakuum erhitzt. Nachdem kein Wasser mehr abdestillierte, wurde das so erhaltene Produkt A1 abgekühlt und abgefüllt.

A4 wurde analog durch Umsetzung von Polyisobutylenamin ($M_n = 550$, Aminzahl = 36) mit Adipinsäure hergestellt.

30 Die Umsetzung von Polyisobutylenamin ($M = 1000$, Aminzahl = 36) mit den homologen Dicarbonsäuren Bernsteinsäure (Produkt A3) und Glutarsäure (Produkt A2) erfolgte analog.

- 14 -



(mit R²= Polyisobutylene)

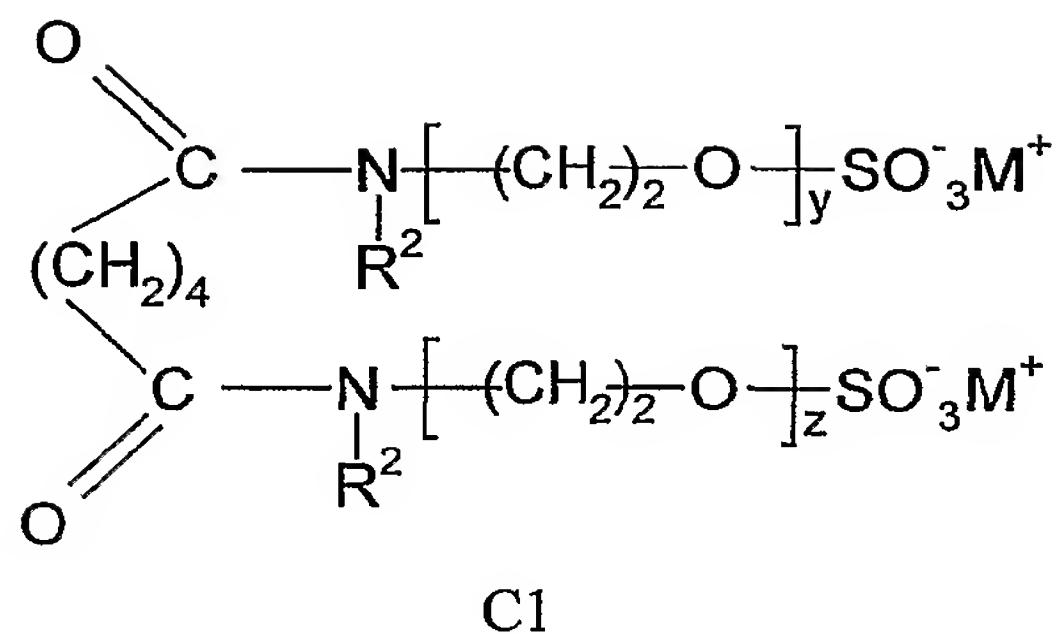
Synthese der Verbindung B1

282 g (ca. 130 mmol) Verbindung A1 und 3,95 g (35,2 mmol) $KtBuO$ wurden zusammengegeben und bei $100^{\circ}C$ und 3 mbar flüchtige Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt. Das Reaktionsgemisch wurde in einem 2 l - Metallreaktor vorgelegt und anschließend dreimal mit jeweils 5 bar Stickstoff inertisiert. Der Reaktorinhalt wurde auf $120^{\circ}C$ erhitzt und anschließend innerhalb von 60 min 114 g (2,59 mol) Ethylenoxid zudosiert, bis ein Druck von 5 bar erreicht war. Es wurde bis zur Druckkonstanz nachgerührt. Nach dem Abkühlen und Entspannen des Reaktors wurde Verbindung B1 mit einem Polyethylenglykolanteil von 5,2 % erhalten.

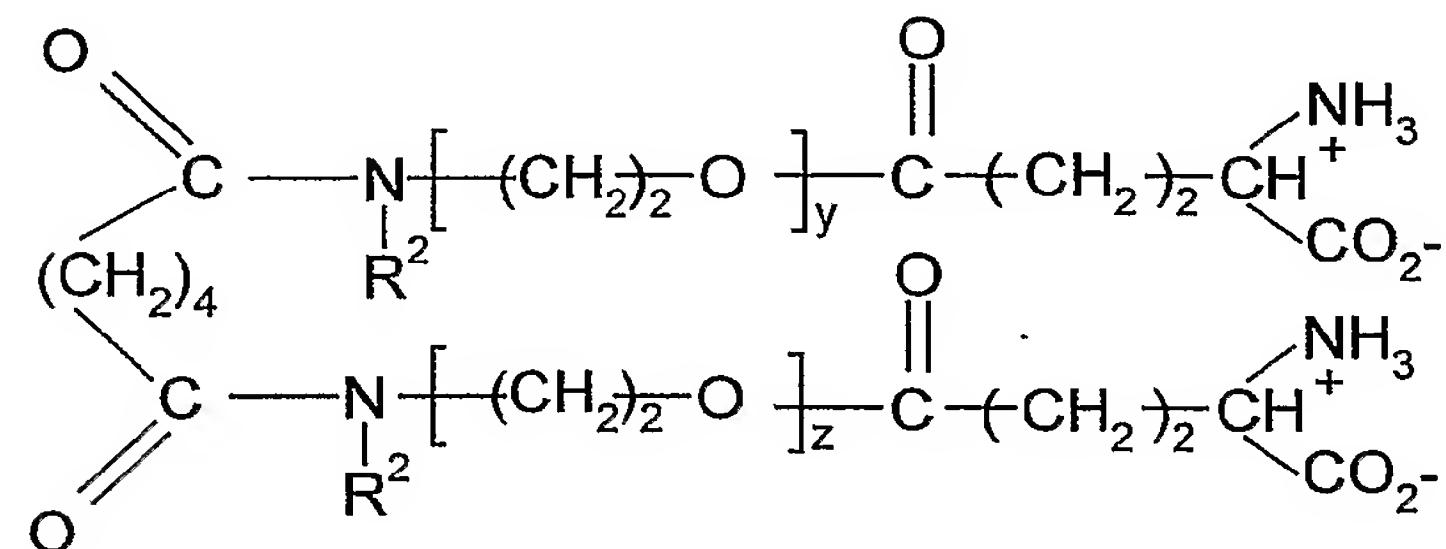
Synthese der Verbindungen C1, C2, C3

Die Verbindungen B1, B2 und B3 wurden in einem kontinuierlichen Verfahren mit einer SO₃-Luft-Mischung mit einem SO₃-Gehalt von 7 Vol.-% sulfatiert. Die Reaktion wurde 20 bei 65°C in einem vertikalen Fallfilmreaktor mit einer Länge von 95 cm und einem inneren Durchmesser von 5 cm durchgeführt. Etwa 400g/h der Verbindungen B1, B2 oder B3 wurden als 80 Gew.-%ige Lösung in einem geeigneten Kohlenwasserstoff wie Isododecan, Heptan oder Mihagol von oben in den Reaktor dosiert. Die dem Fallfilmreaktor zugeführte 25 Menge der SO₃-Luft-Mischung wurde über die Säurezahl des sulfatierten Produktes geregelt. Die Säurezahl ist ein Maß für den Anteil der Säuregruppen, sie wird durch Titration mit KOH bestimmt und in mg KOH pro g Substanz angegeben. Die Säurezahlen betrugen bei C1 22, bei C2 26 und bei C3 41. Die Neutralisierung der Produkte erfolgte bei 25°C diskontinuierlich mit 25 Gew.-%iger wäßriger NaOH-Lösung.

- 15 -

Synthese von D1

5 500 g der Verbindung B1 wurden in 500 ml Mihagol gelöst, mit 48 g L-Glutaminsäure versetzt und bei 160°C bis 180°C 90 Minuten unter Vakuum erhitzt.



D1

10

Synthese von D2

Analog zur Synthese von D1 erfolgte die Umsetzung der Verbindung B1 mit 45 g L-Asparaginsäure zu Produkt D2.

15

20

Tabelle 1. Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Verbindungen

Ansatz	M_n von R^2-NH_2	R^1	$y + z$ (R^3 , R^4 = H; Ethylen- oxid)	R^7-CO_2H (Aminosäure)	$R^5 = R^6$
A1	1000	$(CH_2)_4$	-	-	H
A2	1000	$(CH_2)_3$	-	-	H
A3	1000	$(CH_2)_2$	-	-	H
A4	550	$(CH_2)_4$	-	-	H
B1	1000	$(CH_2)_4$	15	-	H
B2	1000	$(CH_2)_2$	10	-	H
B3	550	$(CH_2)_4$	10	-	H
C1	1000	$(CH_2)_4$	15	-	$SO_3^-M^+$
C2	1000	$(CH_2)_2$	10	-	$SO_3^-M^+$
C3	550	$(CH_2)_4$	10	-	$SO_3^-M^+$
D1	1000	$(CH_2)_4$	15	L-Glutaminsäure	$C(O)R^7$
D2	1000	$(CH_2)_4$	15	L-Asparaginsäure	$C(O)R^7$
D3	550	$(CH_2)_4$	10	L-Glutaminsäure	$C(O)R^7$

5 Beispiel 2: Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen

Es wurde jeweils eine 1 Gew.-%ige Lösung eines Emulgatorgemisches in Dieselkraftstoff hergestellt, das sich zu 6 Teilen aus einer erfindungsgemäßen Verbindung (C1, C2, C3, D1, D2, oder D3), zu 2 Teilen aus einem C_{13} -Oxoalkoholethoxylat (Lutensol® TO 7 der 10 BASF-AG) und zu 2 Teilen aus einem Alkylphenolethoxylat (Emulan® OP 25) zusammensetzt. Mit einem Ultra-Turrax® (Jahnke und Kunkel Laborgerät T25) wurden 500 g dieser Mischung mit 100 ml Wasser 15 Minuten lang mit einer Umdrehungszahl von 24000/min gerührt.

15 Zum Vergleich wurden anstelle der erfindungsgemäßen Verbindungen 6 Teile Sorbitanmonooleat (S-MAZ 80 der BASF-AG) verwendet.

Tabelle 2

Ansatz	Emulgator	Menge an Emulgator im Gemisch	Zeit bis zum Beginn der Phasen-separation	Korrosions-schutz
1	C1	1%	26 d	+0
2	C2	1%	28 d	+0
3	C3	1%	30 d	+0
4	D1	1%	> 30 d	++
5	D2	1%	> 30 d	++
6	D3	1%	29 d	++
Vgl. 1	S-MAZ 80	1%	6 h	-0
Vgl. 2	S-MAZ 80	2%	19 d	-0

5 Den Ergebnissen der Tabelle 2 ist zu entnehmen, dass die Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen der erfindungsgemäßen Verbindungen nach 30-tägiger Lagerung kaum Anzeichen einer Phasenseparation aufweisen, während in dem Vergleichsbeispiel bereits nach 6 Stunden Phasenseparation beobachtet wurde. Selbst wenn die Konzentration des Emulgators von 1 auf 2 % – bezogen auf den Dieselkraftstoff – erhöht wurde, wurde nach 10 19 Tagen Phasenseparation beobachtet (Vgl.-Beispiel 2).

Beispiel 3: Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als korrosions-inhibierende Zusätze

15 Ein 20 x 40 mm großes Eisenblech wird mit 40 µm Glasperlen gestrahlt und anschließend - in Anlehnung an ASTM D-665 - in die unter Beispiel 1 hergestellten Emulsionen getaucht und bei 40 ± 1°C für 24 Stunden gelagert. Nach 24 Stunden wird das Eisenblech auf Rostbildung hin untersucht. Hierbei bedeuten:

20 ++ keine Rostbildung;
 +0 geringfügiger Rostansatz;
 -0 Rostbildung auf mehr als 25% der Fläche des Testblechs;
 -- Rostbildung auf mehr als 50% des Testblechs.

Wie den Ergebnissen der Tabelle 2 zu entnehmen ist, konnte bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als korrosionsinhibierende Zusätze nur geringfügiger Rostansatz beobachtet werden. Im Gegensatz dazu, trat bei Verwendung von Sorbitanmonooleat (Vergleichsbeispiel 1 und 2) auf mehr als 25 % der Fläche des Testblechs 5 Rostbildung auf.

Beispiel 4: Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in Kraftstoffen und deren Verschleißschutz-Verhalten

10

In einem unadditivierten Diesel-Kraftstoff (Miro, Karlsruhe) wurden jeweils einzeln die erfindungsgemäßen Verbindungen B3, C1, D1 und D2 gelöst. Die Konzentration an Additiv im Dieselkraftstoff betrug 75 ppm. Die Beurteilung des Verschleißschutzverhaltens erfolgte per HFRR-Test (High Frequency Roller Rig Test), der gemäß ISO 12156-1 durchgeführt wurde. Die Länge der entstehenden Riefen wurde vermessen und als Maß für den Verschleiß herangezogen. Je kürzer die Riefen waren, desto besser war der Verschleißschutz des zugefügten Additivs.

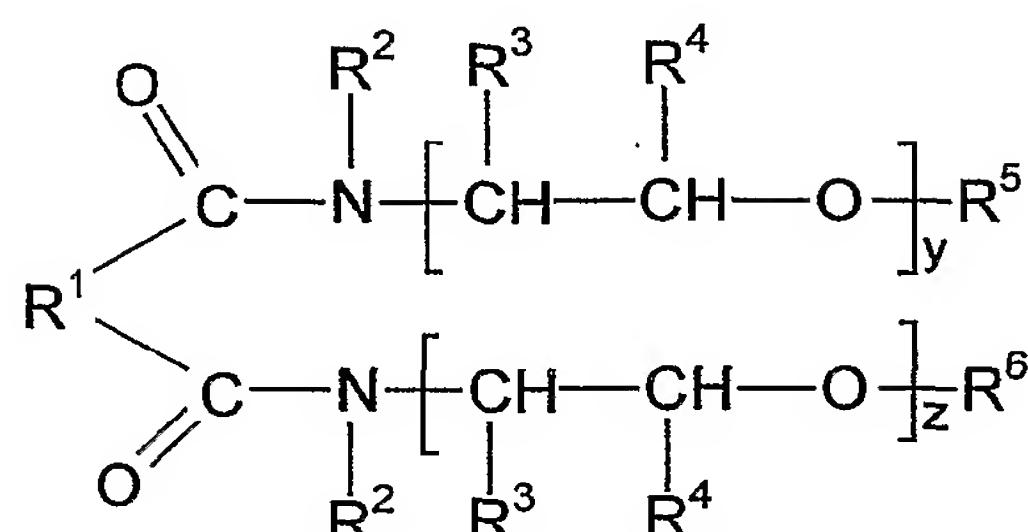
20 Tabelle 3

Additiv	Länge der Riefen [µm]
unadditiviert	595
Verbindung B3	440
Verbindung C1	370
Verbindung D1	365
Verbindung D2	390
C ₁₆ - bis C ₂₂ -Carbonsäuregemisch (PC30® der Firma Elf)	420

Zum Vergleich wurde die Riefenbildung bei Verwendung von unadditiviertem Diesel-Kraftstoff und bei Verwendung von mit C₁₆- bis C₂₂-Carbonsäuregemisch additiviertem 25 Diesel-Kraftstoff beobachtet.

Patentansprüche

5 1. Verbindung der allgemeinen Formel I



(I)

10. worin R^1 für ein gegebenenfalls mit C_1-C_{12} -Alkyl substituiertes C_1-C_8 -Alkylen oder C_2-C_8 -Alkenylen, vorzugsweise für ein unsubstituiertes C_2-C_4 -Alkylen, steht,

R^2 ein lineares oder verzweigtes C_8-C_{350} -Alkyl oder C_8-C_{350} -Alkenyl, vorzugsweise ein $C_{22}-C_{350}$ -Polyisobutetyl, bedeutet,

15. R^3 und R^4 unabhängig voneinander H, Methyl oder Ethyl sind und zusammen nicht mehr als 2 C-Atome aufweisen,

20. R^5 und R^6 unabhängig voneinander für H, M^+ , SO_3H , $SO_3^-M^+$, PO_3H , $PO_3^-M^+$, sowie $C(O)R^7$ stehen,

wobei M^+ für NH_4^+ , ein Alkalimetallion oder 0,5 Erdalkalimetallionen steht,

25. R^7 ein mit mindestens einer hydrophilen Gruppe substituierter linearer C_2-C_{10} -Kohlenwasserstoffrest ist, und

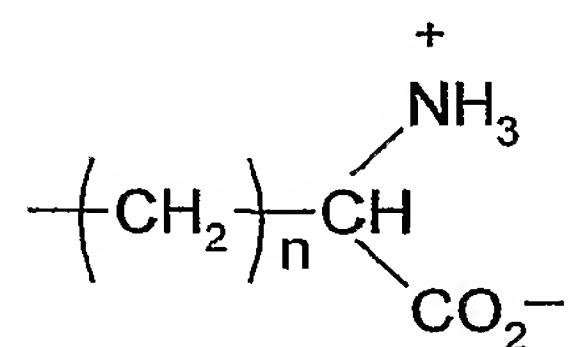
y und z unabhängig voneinander ganze Zahlen von 0 bis 50 sind,

- 20 -

wobei $R^5 = H$ ist, falls $y = 0$ ist, und $R^6 = H$ ist, falls $z = 0$ ist.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 ein Polyisobutenyl mit einer zahlenmittleren Molmasse von 300 bis 5000, bevorzugt von 500 bis 2300, besonders bevorzugt von 500 bis 1000, ist.

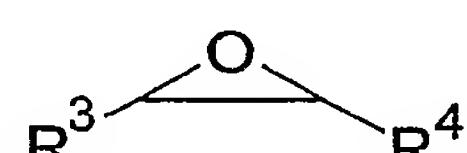
5 3. Verbindung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2 mit $R^5 = R^6 = C(O)R^7$, dadurch gekennzeichnet, dass R^7 der allgemeinen Formel VI



(VI)

entspricht, in der n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

15 4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 3 durch Umsetzung von Dicarbonsäuren $HO_2C-R^1-CO_2H$ mit Aminen R^2-NH_2 und Alkylenoxiden der allgemeinen Formel III in geeigneter Reihenfolge,



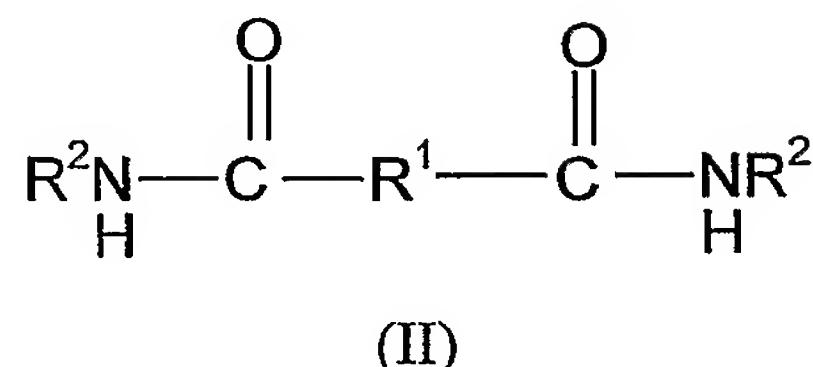
(III)

sowie gegebenenfalls durch Umsetzung der auf diese Weise erhaltenen Verbindung mit SO_3 , P_4O_{10} oder mit Verbindungen $R^7C(O)OH$

25 und gegebenenfalls anschließend mit NH_3 oder (Erd)Alkalimetallsalzen.

- 21 -

5. Verbindung der allgemeinen Formel II



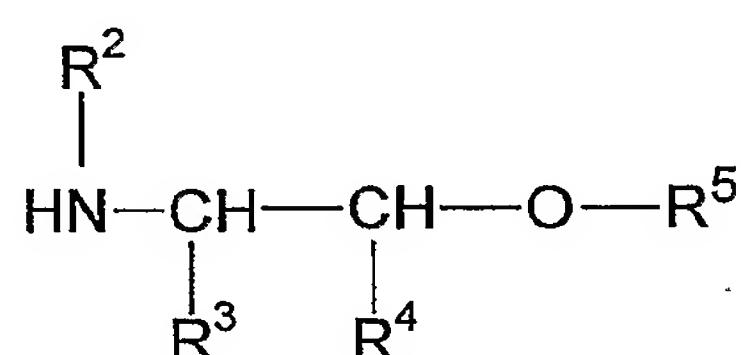
5

wobei R^1 für ein – gegebenenfalls mit $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl substituiertes – $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkylen oder C_2 - bis C_8 -Alkenylen steht, und

R^2 ein lineares oder verzweigtes $\text{C}_8\text{-C}_{350}$ -Alkyl oder $\text{C}_8\text{-C}_{350}$ -Alkenyl bedeutet.

10

6. Verbindung der allgemeinen Formel IV



15

(IV)

wobei R^2 ein lineares oder verzweigtes $\text{C}_8\text{-C}_{350}$ -Alkyl oder $\text{C}_8\text{-C}_{350}$ -Alkenyl bedeutet,

20

R^3 und R^4 unabhängig voneinander H, Methyl oder Ethyl sind und zusammen nicht mehr als 2 C-Atome enthalten, und

R^5 für H, M^+ , SO_3H , SO_3^-M^+ , PO_3H , PO_3^-M^+ , sowie $\text{C}(\text{O})\text{R}^7$ steht,

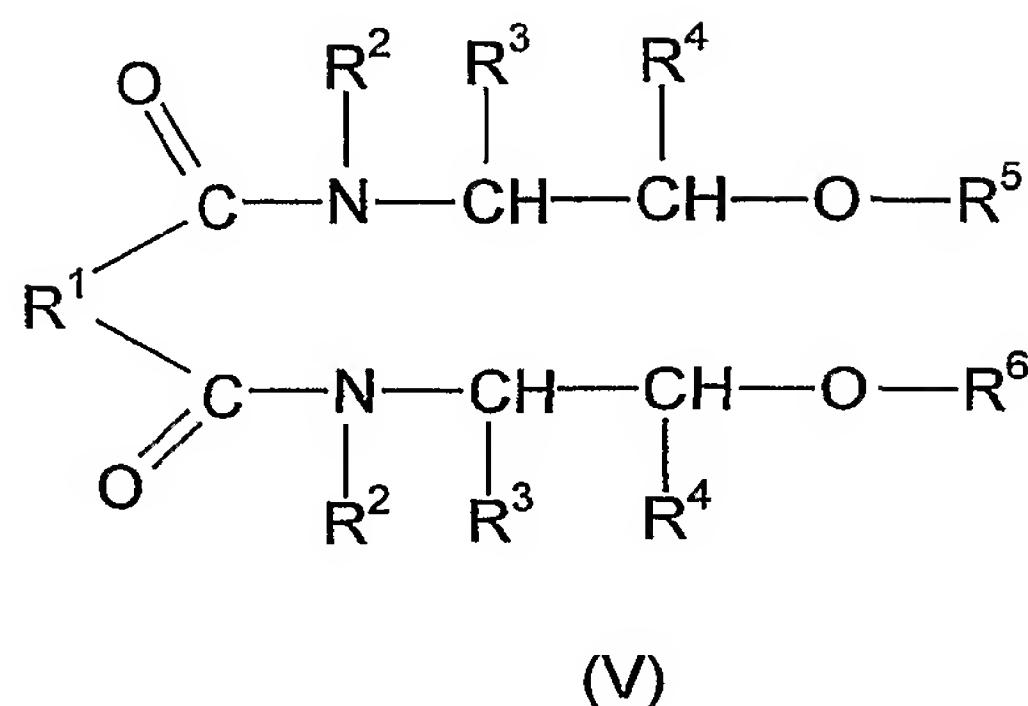
25

wobei M^+ für NH_4^+ , ein Alkalimetallion oder 0,5 Erdalkalimetallionen steht, und

R^7 ein mit mindestens einer hydrophilen Gruppe substituierter linearer $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Kohlenwasserstoffrest ist.

30

7. Verbindung der allgemeinen Formel V



5 worin R^1 für ein gegebenenfalls mit $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkylen oder $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkenylen steht,

10 R^2 ein lineares oder verzweigtes $\text{C}_8\text{-C}_{350}$ -Alkyl oder $\text{C}_8\text{-C}_{350}$ -Alkenyl bedeutet,

R^3 und R^4 unabhängig voneinander H, Methyl oder Ethyl sind und zusammen nicht mehr als 2 C-Atome enthalten, und

15 R^5 und R^6 unabhängig voneinander für H, M^+ , SO_3H , SO_3^-M^+ , PO_3H , PO_3^-M^+ , sowie $\text{C}(\text{O})\text{R}^7$ stehen,

20 wobei M^+ für NH_4^+ , ein Alkalimetallion oder 0,5 Erdalkalimetallionen steht, und

R^7 ein mit mindestens einer hydrophilen Gruppe substituierter linearer $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Kohlenwasserstoffrest ist.

25 8. Verwendung einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, vorzugsweise einer Verbindung in der $\text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}$ ist, als Emulgator bei der Herstellung von Wasser-in-Öl-Emulsionen, wobei das Öl ein pflanzliches, tierisches oder synthetisches Öl oder Fett ist.

9. Verwendung einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, vorzugsweise einer Verbindung in der $\text{R}^5, \text{R}^6 \neq \text{H}$ ist, als Emulgator eines Kraftstoffs bei der Herstellung von Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen.

- 23 -

10. Wasser-in-Kraftstoff-Emulsion resultierend aus der Verwendung nach Anspruch 9 und enthaltend 60 bis 95 Gew.-% Kraftstoff, vorzugsweise Dieselkraftstoff, 3 bis 35 Gew.-% Wasser und 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, einer erfindungsgemäßen Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, vorzugsweise einer Verbindung in der R⁵, R⁶ ≠ H ist, als Emulgator.
5
11. Emulsion nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass neben der erfindungsgemäßen Verbindung ein oder mehrere weitere Emulgatoren, vorzugsweise Sorbitanmonooleat, C₁₃-Oxoalkoholethoxylate oder Alkylphenolethoxylate, vorhanden sind.
10
12. Verfahren zur Herstellung einer Emulsion nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die jeweiligen Komponenten miteinander vermischt und in an sich bekannter Weise emulgiert werden, vorzugsweise in einer Mischdüse.
15
13. Verwendung einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 als oberflächenaktive Substanz, Verschleißschutzadditiv, schmierfähigkeitsverbessernder oder korrosionsinhibierender Zusatz in Kraftstoffen, Schmierstoffen, Kraftstoffadditiv- und Schmierstoffadditiv-Konzentraten oder als korrosionsinhibierender Zusatz in wässrigen Flüssigkeiten.
20
14. Kraftstoff, Schmierstoff, Kraftstoffadditiv-Konzentrat, Schmierstoffadditiv-Konzentrat oder wässrige Flüssigkeit, resultierend aus der Verwendung nach Anspruch 13 und enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3.
25

30

35

Figur 1

